

Aus dem zahnärztlichen Institut der Universität Zürich
Abteilung für Kronen und Brücken, Leiter: Prof. Dr. E. Dolder

Physikalische Werkstoffprüfungen an zahnärztlichen Akrylat-Kunststoffen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der medizinischen Fakultät der Universität Zürich

vorgelegt von
ANTON GITZELMANN
von Zürich

Genehmigt auf Antrag von Prof. Dr. E. Dolder

Zürich 1954

Industrie- und Verlagsdruckerei Zürich 8



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus dem zahnärztlichen Institut der Universität Zürich
Abteilung für Kronen und Brücken, Leiter: Prof. Dr. E. Dolder

Physikalische Werkstoffprüfungen an zahnärztlichen Akrylat-Kunststoffen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der medizinischen Fakultät der Universität Zürich

vorgelegt von
ANTON GITZELMANN
von Zürich

Genehmigt auf Antrag von Prof. Dr. E. Dolder

Zürich 1953

Industrie- und Verlagsdruckerei Zürich 8



INHALTS-UEBERSICHT

	Seite
I. Einleitung	5
II. Eigene Untersuchungen	11
1. Fragestellung	11
2. Untersuchte Produkte	12
3. Herstellung der Proben	12
4. Statische Biegefestigkeit	16
a) Versuchsanordnung	16
b) Resultate	22
5. Wasser-Absorption	31
a) Versuchsanordnung	31
b) Resultate	34
III. Zusammenfassung	39
IV. Literaturverzeichnis	41

I. EINLEITUNG

Zur Beurteilung von zahnärztlichen Werkstoffen, die für Jahre in die Mundhöhle gelegt werden, müssen sowohl deren physikalische und chemische Eigenschaften, als auch die verschiedenen Einflüsse, die von der Mundhöhle aus auf sie einwirken, getrennt in Betracht gezogen werden.

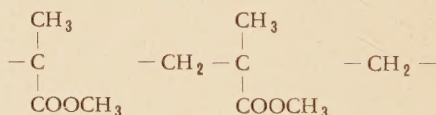
Nachher sollen die Wechselwirkungen, das heisst die Beeinflussung des Werkstoffs durch die Kräfte der Mundhöhle und umgekehrt die Beeinflussung des lebenden Organismus durch den Werkstoff eingehender studiert werden. In der Mundhöhle wechseln bei der mechanischen Beanspruchung des Werkstoffs Perioden der Abnützung und Ermüdung durch die rhythmische Kau- und Sprecharbeit mit Perioden der Ruhe und Erholung ab; doch gleichzeitig ist das Material andauernd den wechselnden Einflüssen von Seiten des Speichels und der Körpertemperatur ausgesetzt. Daneben wird vom zahnärztlichen Werkstoff mit langer Liegedauer in der Mundhöhle verlangt, dass er ein natürliches Aussehen besitzt und dass die Technik der Verarbeitung ohne allzu grosse und komplizierte Arbeitsaufwendung, ohne kostspielige Apparate und in nützlicher Frist durchgeführt werden kann. Im Vergleich zu irgend einem technischen Stoff werden also an ein zahnärztliches Material sehr grosse Anforderungen gestellt.

Als Prothesenbasismaterial wurden bis heute immer hochmolekulare Stoffe verwendet. Von den pflanzlichen Umwandlungsprodukten hat der **K a u t s c h u k** von 1855—1925 treue Dienste geleistet; seine Isopren-Molekülketten werden bei der Vulkanisation durch Zwischenschaltung von Schwefelatombrücken durch primäre Bindungskräfte untereinander versteift.

Diese Vernetzung verleiht dem Hart-Kautschuk seine guten mechanischen Eigenschaften und seine Stabilität. Seine Nachteile sind das opake, kosmetisch unbefriedigende Aussehen und seine komplizierte Verarbeitung. — Zwischen 1925 und 1935 setzten dann die Angriffe auf die Monopolstellung des Kautschuks ein. Die Zellulose-Derivate und die Kondensat-Kunststoffe — wie Bakelit — konnten sich jedoch als Prothesenstoffe nicht durchsetzen. Alle Prothesenstoffe dieser Kampfperiode versuchten vor allem, ein natürlicheres Aussehen zu erzielen; dabei waren aber ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Stabilität im Munde des Patienten ungenügend und ihre Verarbeitung meistens unsicher und dazu kompliziert.

Die Polymerisations-Kunststoffe hatten wohl ein besseres kosmetisches Aussehen und auch bessere physikalische Eigenschaften, doch befriedigte ihre Verarbeitungsart als thermoplastische Werkstoffe nicht, so der Vinyltypus (Resovin, Vydon 1932) und der Akrylsäuretypus (Neohekolith 1934, Kallodent, Gingivist 1936).

Die grosse endgültige Wendung trat dann 1937 ein, als die Verarbeitung des Meth-Akrylsäure-methyl-esters



als Polymer-Monomer-Gemisch erfunden und in die Zahntechnik eingeführt wurde («Paladon» der Kulzer Co., Frankfurt a. M.).

Zur Stabilisierung der Monomer-Flüssigkeit beim Aufbewahren wird ihr Hydrochinon (1 Promill) als Stabilisator zugesetzt.

Um die Polymerisation der Monomer-Flüssigkeit nach Vermischung mit dem Polymer-Pulver zu aktivieren, wird dem Pulver schon vom Fabrikanten Benzoyl-Peroxyd (2 Prozent) als Katalysator beigelegt.

Die monomere Flüssigkeit wird in bestimmtem Verhältnis

mit dem polymeren Pulver zu einer plastischen, stopfbaren Paste vermischt, welche dann in die gewünschte Form gepresst wird. Die chemischen Aufbauelemente in Pulver und Flüssigkeit sind dieselben. Die bereits polymerisierten Pulverkörner sind thermoplastisch, sie erweichen etwas unter der Wärmeeinwirkung; des weiteren quellen sie und lösen sich an der Oberfläche etwas auf unter dem Einfluss der monomeren Flüssigkeit. Nun setzt ein chemischer Prozess ein: die monomere Flüssigkeit polymerisiert unter der Wärmeeinwirkung, das heisst, sie bildet Ketten und verfestigt sich dann bei der Abkühlung mit den in ihr eingebetteten Pulverkörnern zu einer harten inhomogenen Masse.

Die Wärmezufuhr muss genau geregelt sein, um ein Produkt mit guten physikalischen Eigenschaften zu erhalten: Tuckfield, Worner und Guerin empfehlen zum Beispiel Erhitzung während 90 Minuten bei 65 Grad Celsius und darnach 30 Minuten bei 100 Grad Celsius, wodurch vor allem die Porosität vermieden werden soll.

Die Kalt-Polymerisation des Polymer-Monomer-Gemischs des Meth-Akrylsäuremethylesters wurde 1941 durch die Redox-Katalyse mit Peroxyd und tertiärem Amin gefunden (Degussa, Frankfurt), welche von einer grossen Anzahl von Produkten übernommen wurde. Das tertiäre Amin (zum Beispiel Trihexylamin) wirkt mit dem es oxydierenden Peroxyd (Benzoylperoxyd) zusammen als Accelerator und beschleunigt den Polymerisationsprozess des Monomeranteils derart, dass die Erhärtung bei Zimmertemperatur sich in 10 bis 15 Minuten vollzieht.

Die Aktivierung der Polymerisation des Polymer-Monomer-Gemischs durch Sulfinsäure allein unter Mithilfe der entsprechenden Quellungswärme wies 1947 einen neuen Weg (De Trey, Zürich). Bei entsprechend grosser Feinheit des Polymerpulvers wird durch Adsorption der monomeren Flüssigkeit an der grossen Oberfläche eine wesentliche Temperaturerhöhung erreicht, wodurch die Polymerisation ebenfalls beschleunigt wird.

Technische Herstellung des Polymers:

Das Polymer-Pulver wird auf zwei Wegen hergestellt:

1. Das Splitterpolymerisatverfahren:

Es ist das frühere Verfahren, bei welchem das Monomer zu Polymerisat-Blöcken polymerisiert wird. Durch mechanische Zerkleinerung dieser Blöcke wird das Pulver hergestellt. Dieses Verfahren wird aber seltener angewendet, da die Härte des Polymerisats der mechanischen Zerkleinerung grosse Widerstände entgegenstellt.

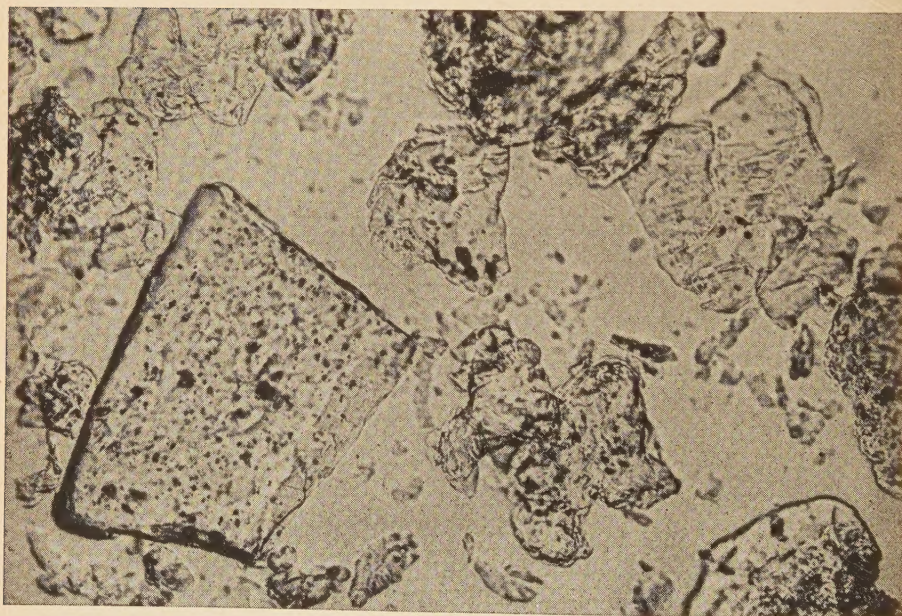


Abb. 1 Mikroskopisches Bild von Splitterpulver
(Prothacryl, rosa), $M = 130 : 1$

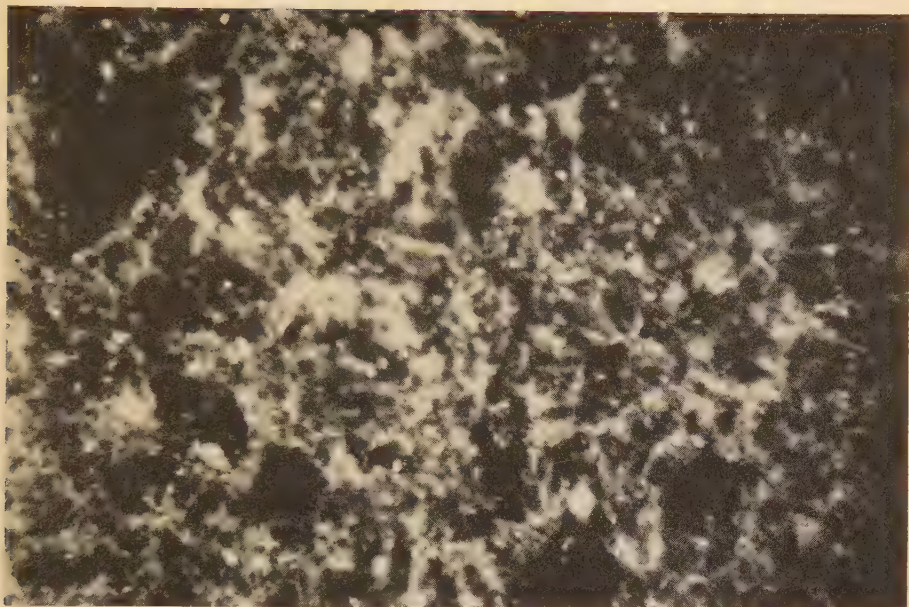


Abb. 2 Mikroskopisches Bild von polymerisiertem Kunststoff (Splitterpolymerisat) im Dünnschliff (Palaflex), $M = 70 : 1$.

2. Das Perlpolymerisatverfahren:

Das Monomer wird mit Wasser emulgiert und die Mischung in Gegenwart eines Katalysators (zum Beispiel Benzoylperoxyd oder H_2O_2 0,5—1 Prozent) erhitzt. Als Emulgatoren werden dem Wasser Rhizinusöl, naphthalinsaures Natrium, Triäthanolamin und andere, oder deren Kombinationen beigegeben. Das Polymer fällt dann in Form von Kugeln oder Perlen aus.

Die Größenordnung der Perlen bewegt sich in folgenden Grenzen:

0,005—0,46 mm (nach Wild)	0,003—0,18 mm (nach McLean)
für prothetische Zwecke	für konservierende Zwecke

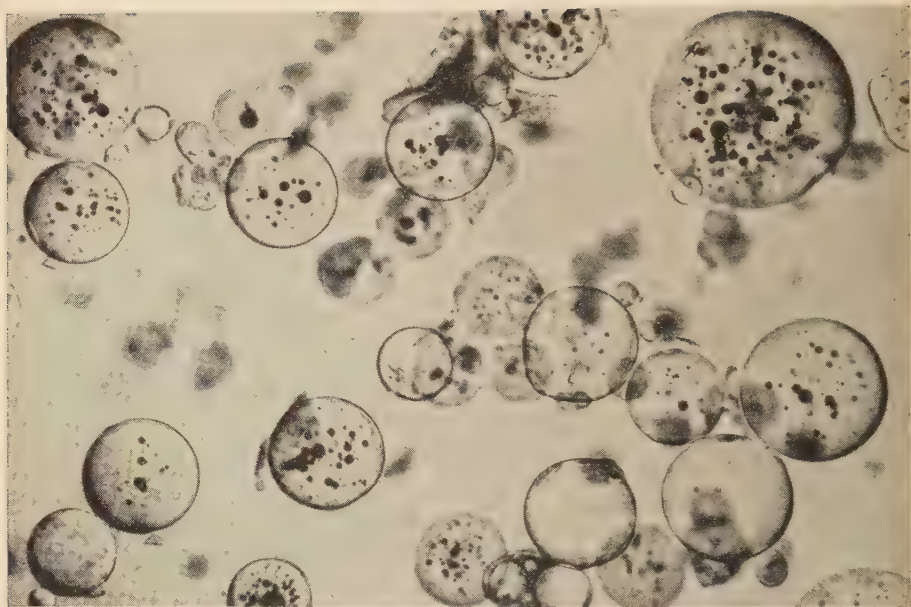


Abb. 3 Mikroskopisches Bild von Perlpolymerisat-Pulver
(Prothoplast, rosa), M = 130 : 1.

Durch mikroskopische Untersuchungen kann man sich über die Eigenschaften von Splitter und Perlen orientieren. Während die Splitter in ihrer Struktur homogen sind, lässt die Homogenität der Perlen zu wünschen übrig, da sie Einschlüsse wie Wasser, Luft und Fremdstoffe enthalten. Schroeder und Castagnola werfen in ihrem Buch «Die Autopolymerisate» die Frage auf, ob die Grösse der Perlen in ein und demselben Pulver konstant sein sollte. Die Autoren sollen sich diesbezüglich nicht einig sein. Die Ueberlegung, dass kleine Perlen sich in die Räume zwischen den grossen Perlen einschichten und dadurch eine bessere Homogenität bewirken, scheint vorteilhaft zu sein. (Wild).

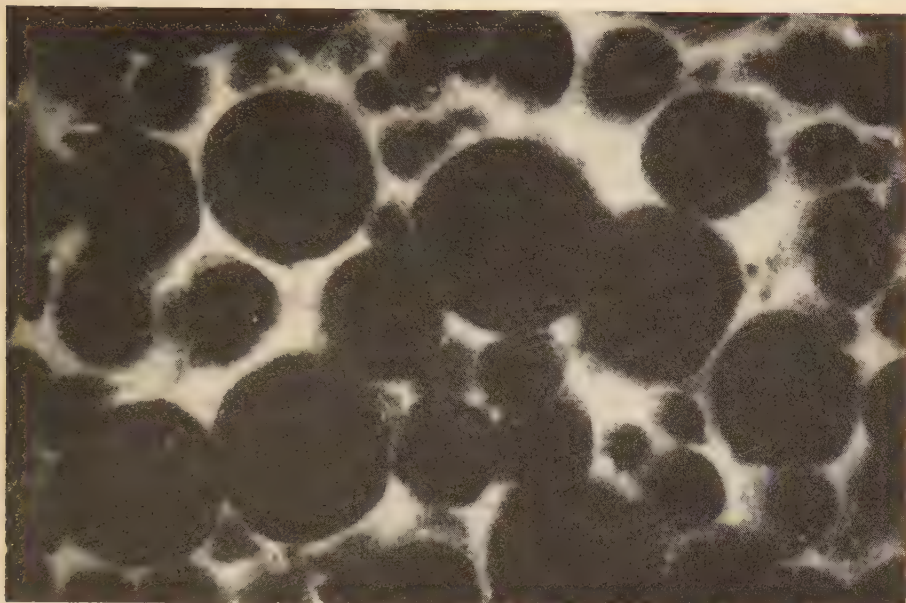


Abb. 4 Mikroskopisches Bild von polymerisiertem Kunststoff (Perlpolymerisat) im Dünnschliff (Paladon), $M = 130 : 1$.

II. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

1. Fragestellung

Die zahnärztlichen Akrylat-Kunststoffe werden heute als Warm-Polymerisate in der Prothetik und in der Orthodontie gebraucht, als Kalt-Polymerisate in der konservierenden Zahnheilkunde und zu Ergänzungs- und Reparaturzwecken in der Prothetik und Orthodontie.

Im Hinblick auf die Dauerbeanspruchung in der Mundhöhle interessiert beim derzeitigen Indikationsgebiet vor allem die mechanische Widerstandskraft dieser Stoffe, sowie das Ver-

halten gegenüber dem Speicheleinfluss, beide Qualitäten gleichzeitig unter der Einwirkung der Körpertemperatur.

Die vorliegenden Untersuchungen befassten sich deshalb mit der Biegefestigkeit und der Wasserabsorption bei 37 Grad Celsius von einigen aktuellen Akrylat-Kunststoffen.

2. Untersuchte Produkte

Zur Untersuchung gelangten die zur Zeit in der Schweiz am häufigsten in der zahnärztlichen Praxis verwendeten Akrylat-Kunststoffe, und zwar 7 Prothesenstoffe und 6 Füllungsstoffe, insgesamt 13 Produkte.

Werkstoff	Fabrikant
a) Prothesenstoffe	
DFL-Acrylat	Dental-Fillings Ltd., London
E—ZE	Jteco Dental Mfg. Co., Portland, Oregon (USA)
Paladon	Kulzer & Co. GmbH., Friedrichsdorf (Deutschland)
Propal	Etablissements Propal SA., Genf
Prothacryl	Meta AG., Dental-Abteilung, Basel
Prothoplast	Prothoplast AG., Rothrist (Schweiz)
Stellon	The Amalgamated Dental Co. Ltd., London
b) Füllungsstoffe	
Dentafil	Dental Fillings Ltd., London
Kadon	The L. D. Caulk Co., Milford, Delaware, USA
Hesacryl	Chemische Fabrik Schönenwerd (Schweiz)
Palavit	Kulzer & Co. GmbH., Friedrichsdorf (Deutschland)
Sevriton	Gebr. de Trey AG., Zürich
Svedon	Svedia Dental Industri A./B. Enköping (Schweden)

3. Herstellung der Proben

Die Qualität der zahnärztlichen Akrylat-Kunststoffe wird durch folgende Verarbeitungsfaktoren bestimmt:

- Isolation der Gipsform
- Verhältnis von Monomerflüssigkeit zu Polymerpulver
- Misch- und Stopftechnik
- Polymerisationsprozess

I. Warm-Polymerisate

a) Isolation

Auf die warme Gipsform wurde zweimal eine Schicht Lack (Karr-Foil, der Karr Dental AG.) aufgetragen; für Stellon wurde hiefür der besonders für dieses Produkt mitgelieferte Lack verwendet.

b) Verhältnis von Monomerflüssigkeit zu Polymerpulver

Nach der Herstellungsvorschrift von Propal und Prothoplast soll deren Pulver mit Flüssigkeit, bei Stellon umgekehrt die Flüssigkeit mit dem Pulver gesättigt werden. Bei den übrigen Produkten werden genaue Mischungsverhältnisse von Pulver zu Flüssigkeit angegeben: E—ZE 2 Gewichtsteile Pulver zu 1 Volumteil Flüssigkeit, Prothacryl 3 Gewichtsteile zu 1 Volumteil, Paladon 3 Volumteile Pulver zu 1 Volumteil Flüssigkeit und DFL-Acrylat 3,5 Volumteile zu 1 Volumteil.

c) Misch- und Stopf-Technik

Die Spezifikation gibt folgende allgemeine Anweisung: Die Temperatur der Mischschale soll etwa 27 Grad betragen. Beim Mischen von Pulver und Flüssigkeit soll das Gemisch sich innerhalb von 15 Minuten vom Mischungsbeginn an sauber von den Wänden der Mischschale ablösen lassen. 10 Minuten nach Erreichung dieses Plastizitätsgrades soll der Kunststoff in die Kuvette gestopft werden.

Laut Vorschrift der Produzenten wird das DFL-Gemisch kräftig «durchgespatelt», E—ZE während 2—3 Minuten «gemischt» und nach Erreichung der Teigkonsistenz gestopft. Paladon hat nach dem Mischen eine Anquellzeit von 10 bis 15 Minuten und wird in «teigiger» Konsistenz gestopft. Das Prothoplastgemisch muss «durchgeknetet» werden. Von diesen und ähnlichen Mischvorgängen, weichen diejenigen von Propal und Prothacryl ab. Beim Propal wird das Gemisch in einem Cellophanbeutel in Wasser von 40 Grad Celsius während 30 Sekunden

gehalten und dann durchgeknetet; vor dem Stopfen wird dieser Vorgang drei- bis viermal wiederholt. Das Prothacryl wird während $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Minuten gemischt, worauf es eine flockige Konsistenz erreicht und dann sofort gestopft wird.

d) Polymerisationsprozess

Prothacryl, Prothoplast und Propal werden in kaltes Wasser gestellt, das in 30 Minuten zum Kochen gebracht und bei den ersten zwei Produkten 30 Minuten auf Siedetemperatur gehalten wird. Beim Propal beträgt die Kochdauer 45 Minuten. DFL-Akrylat wird in kaltes Wasser gestellt, das in 90 bis 120 Minuten auf Siedetemperatur gebracht wird, dann wird während 60 Minuten gekocht. Für E—ZE wird nur 45 Minuten dauerndes Kochen verlangt oder es müssen zuerst die Temperaturen von 65 und 80 Grad Celsius während 60 Minuten gehalten werden, worauf noch während 30 Minuten gekocht wird. Paladon soll in kaltes Wasser gestellt werden, in 30 Minuten auf 70 Grad Celsius gebracht und auf dieser Temperatur 30 Minuten gehalten werden, dann in 60 Minuten auf Siedetemperatur gebracht und 30 bis 60 Minuten gekocht werden. Stellon wird während einer Stunde auf 65 Grad Celsius belassen, nachdem diese Temperatur in 30 Minuten erreicht worden ist, nach weiteren 20 Minuten erreicht das Wasser Siedetemperatur und bleibt auf dieser während 15 Minuten.

II. Kalt-Polymerisate

a) Isolation

Die Proben der Kaltpolymerisate wurden in besondern Metallschablonen hergestellt, die in Verbindung mit Cellophanblättern als Isolation genügten.

b) Verhältnis Pulver : Flüssigkeit

Für Dentafil wird 1 Volumteil Pulver zu 1 Volumteil Flüssigkeit als Mischungsverhältnis angegeben, wobei sich in der Flüs-

sigkeit Trepalester und Monomer wie 1 : 1 verhalten. Bei Kadon werden 6 Volumteile Pulver mit 5 Volumteilen Flüssigkeit vermischt, bei Palavit 5 Volumteile mit 3 Volumteilen, bei Svedon 1 Volumteil mit 1 Volumteil. Hesacryl verlangt lediglich «eine Sättigung des Pulvers mit Flüssigkeit».

c) Misch- und Stopftechnik

Bei Kadon, Palavit und Svedon wird das Pulver der Flüssigkeit beigemengt und einige Sekunden gerührt, bei Kadon gespatelt. Das Palavit muss in 30 Sekunden gemischt sein. Beim Hesacryl wird das Pulver mit der Flüssigkeit gesättigt und dann kurz gerührt. Dem Dentafilepulver werden die Monomerflüssigkeit und die Trepalesterflüssigkeit, welche vorher nicht miteinander vermischt werden dürfen, durch pressende und knetende Spatelbewegungen beigemengt. Die Mischvorschriften für das Sevriton schreiben genau einzuhaltende Zeiten vor: Für das Mischen des Katalysators mit dem Monomer 30 Sekunden, für die Beimengung des Pulvers 30 Sekunden und für die gründliche Durchmischung 30 Sekunden; es ist dies das einzige Produkt, bei welchem der Katalysator zuerst der Monomerflüssigkeit beigegeben werden muss.

d) Polymerisationsprozess

Dentafile erreicht die zum Stopfen richtige Konsistenz, wenn es schon ziemlich steif, jedoch noch plastisch ist. Sevriton soll gestopft werden, wenn die Masse «sich selbst trägt», das heisst nicht mehr vom Spatel abtropft. Kadon verlangt eine «kittartige» Konsistenz. Svedon kann halbflüssig oder gummiartig verarbeitet werden, Hesacryl und Palavit sogar in tropfbarer oder etwas festerer Konsistenz.

Die Masse wird jeweils im stopfbaren Zustand in die Metallschablone gebracht, die zwischen zwei mit Cellophanblatt belegten Glasplatten zu liegen kommt. Es wurde bei allen diesen Produkten nur ein leichter Fingerdruck auf die Glasplatte aus-

geübt, um den geringen Ueberschuss zu verdrängen. Dann wurde die Probe der Selbstpolymerisation überlassen, die in der Schablone nach 10 bis 20 Minuten beendet war.

4. Statische Biegefestigkeit

a) Versuchsanordnung

Von den mechanischen Eigenschaften ist die Biegefestigkeit eines Prothesenstoffs besonders wichtig, da die Prothesen im Munde des Patienten während der Kauarbeit stets auf Durchbiegung beansprucht werden. Ebenso werden grössere Füllungen (Eckenaufbauten, Sattelfüllungen) durch den Kaudruck beeinflusst. Es ist auch im Laboratoriumstest möglich, die Mundverhältnisse dabei weitgehend nachzuahmen, so dass aus solchen Untersuchungen bereits eine wertvolle Vororientierung über die Qualität eines Prothesenstoffs gewonnen werden kann.

Die Dental Research Section des Bureau of Standards in Washington hat zu diesem Zwecke bereits 1941 einen Prüfapparat verwendet und beschrieben, mit welchen Werkstoffproben ($65 \times 10 \times 2,5 \text{ mm}$) innerhalb der Prothesendimensionen untersucht werden können (Souder und Paffenbarger).

Auf der Bodenplatte des Gestells (1) ist ein U-förmiger Block

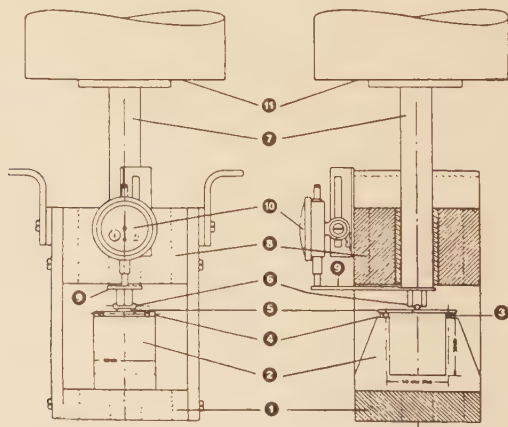


Abb. 5 Apparat zur Messung der Durchbiegung

(2) befestigt. Die beiden den Block nach oben abschliessenden Flächen dienen mit ihrer Spannweite von 50 mm als Auflager für das auf den Rollen (3, 4) liegende Prüfstück (5) von 65 mm Länge, 10 mm Breite und 2,5 mm Dicke. Die Belastung erfolgt in der Mitte des Prüfstücks durch die Pressstange (7), welche im Zwischenstück (8) geführt ist und mit dem Rundstab (6) auf das Probestück einwirkt. Rollen (3, 4) und Rundstab (6) haben einen Durchmesser von 3,2 mm. Die Auflagerrollen (3, 4) sind axial drehbar angeordnet, so dass sie sich bei fortschreitender Durchbiegung mit dem Probeplättchen mitdrehen können und dieses dadurch nicht von seiner Unterlage abrutschen kann. Diese Modifikation des NBS-Apparates wurde von Dolder angebracht, um durchgehend gleichmässige Versuchsbedingungen zu schaffen. Sobald nämlich bei stärkerer Durchbiegung der Probestab um 1 bis 2 mm beidseitig abrutscht, wird auch die Spannweite um diesen Betrag grösser.

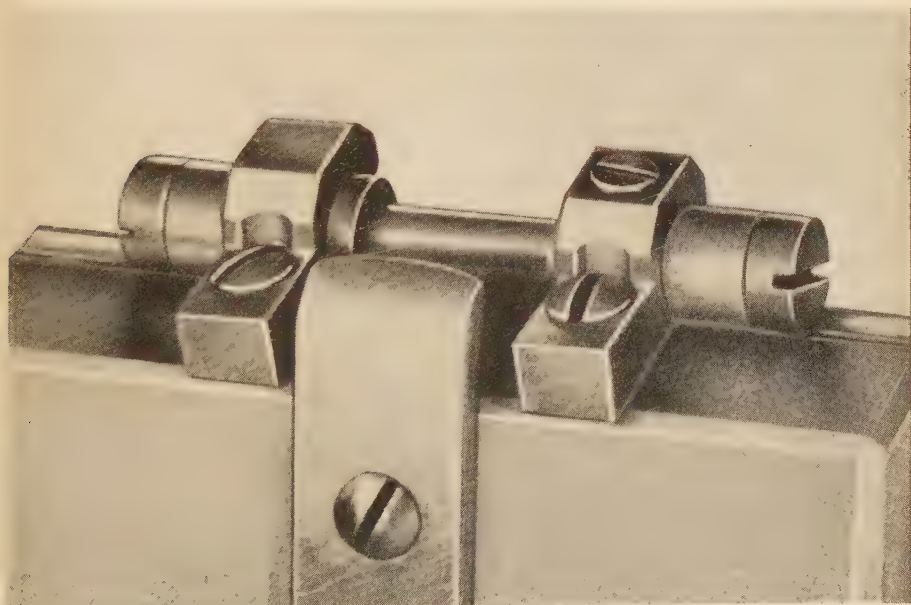


Abb. 6 Detailaufnahme der Modifikation des NBS-Apparates nach Dolder

Die Ausgangsbelastung beträgt 1500 g. Nun werden pro einer Minute je 500 g zugegeben, indem aus einem kleinen Gefäss 500 g Schrotkörner in gleichmässigem Strom während einer Minute in das Gewichtsgefäss (11) fliessen gelassen werden. Der an der Pressstange befestigte Arm (9) überträgt die unter der Belastungssteigerung des Prüfstücks eintretenden Durchbiegungen auf das am Zwischenstück (8) angebrachte Messinstrument (10), wo jeweils 30 Sekunden nach beendeter Gewichtszugabe der Durchbiegungsbetrag abgelesen wird (Genauigkeit $\frac{1}{100}$ mm). Die Belastung wird in derselben Weise (500 g/Minute) gesteigert, bis der Bruch des Prüfstücks eintritt.

Die abgelesenen Durchbiegungswerte werden als Ordinaten aufgezeichnet, während auf der Abszisse die Belastung in Kilo angegeben wird.

Diese Versuchsdurchführung hat seit 1941 einige Aenderungen erfahren. Das Bureau of Standards schrieb damals vor, den Versuch in Luft bei 37 Grad Celsius durchzuführen; das heisst, man stellte den Apparat in den Brutschrank bei 37 Grad Celsius, die Schrotkörner liess man durch ein Rohr von oben durch das Dach des Thermostaten in das Gewichtsgefäss (11) einfliessen. Die revidierte Spezifikation Nr. 12 vom Juli 1951 verlangt nun die Prüfung in Wasser von 37 Grad Celsius; das heisst, nun muss der Apparat soweit in ein Wasserbad gestellt werden, dass das Prüfstück sich ständig unter Wasser befindet, während Messuhr und Gewichtsgefäss über der Wasseroberfläche liegen. Die vorliegenden Untersuchungen wurden alle in Wasser von 37 Grad durchgeföhrt, was den Mundverhältnissen besser entspricht.

Zur Vorbereitung der Prüfstücke ist noch folgendes zu bemerken:

A. Warm-Polymerisate

Es wurde darauf geachtet, dass die Einbettung der Messingplatte (65 x 62 x 5 mm) möglichst im Zentrum der Küvette erfolgte, damit diese ringsum von einer gleich dicken Gipschicht

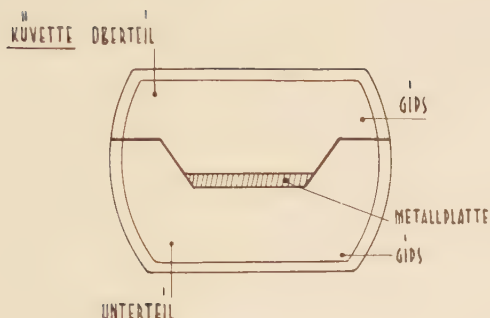


Abb. 7 Küvette mit eingebetteter Testplatte.

umgeben war, das heisst, dass der Wärmeaustausch überall gleichmässig sich abspielte.

Die Vorschrift des NBS verlangt sodann die Einbettung in Gips mit Zinnfolien-Isolation.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde jedoch keine Zinnfolienisolation durchgeführt, da diese den Bedingungen der hiesigen Praxis nicht entspricht; es wurde dagegen die von den Produzenten verlangte Imprägnation der Gipsoberfläche mit Lack angewandt. Darauf wurde Polymerpulver und Monomerflüssigkeit in den vorgeschriebenen Proportionen gemischt und in die Gipshohlform der Küvette gestopft. Dann erfolgte eine Probepressung mit eingelegtem Cellophanblatt, wobei der überschüssige Kunststoff entfernt wurde. Hernach wurde die Küvette definitiv geschlossen und weitere 20 Minuten unter der Presse belassen. Man bezweckte damit, den Polymerisationsvorgang sehr langsam noch bei Zimmertemperatur einzuleiten und wollte gleichzeitig ein plötzliches Verdampfen von Monomerüberschuss vermeiden, wie dies beim plötzlichen Eintauchen in warmes Wasser der Fall sein würde.

Die Härtung der einzelnen Warmpolymerisate wurde gemäss den beigegebenen Vorschriften (Kap. 3) durchgeführt. Die Abkühlung erfolgte folgendermassen: Die warme Küvette wurde während einer halben Stunde in der Küvettenpresse an die Luft

gestellt und hernach für 15 Minuten in laufendes Wasser von etwa 15 Grad Celsius gelegt.

Für die Polymerisation wurden jene Bedingungen eingehalten, wie sie in jeder Verarbeitungsvorschrift enthalten sind, die dem Produkt vom Hersteller selbst beigelegt ist. Es sind dies die Bedingungen die auch dem Produzenten nötig erschienen, um ein optimales Resultat mit seinem Erzeugnis zu erreichen. (Kap. 3.)

Die gehärtete Kunststoffplatte wurde auf der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt der ETH Zürich weiter verarbeitet: Hierzu stand eine luftgekühlte Kreisfräse (Durchmesser 5 cm, Dicke 1 mm) und eine Richtplatte mit Mikrometereinrichtung zur Verfügung. Damit wurden aus der Platte 4 Stäbchen von 10 mm Breite und 65 mm Länge herausgefräst. Die Dicke der Stäbchen wurde durch Beschleifen mit Glaspapier auf einer planen Glasplatte allmählich auf 2,5 mm reduziert. Nach Erreichung der genauen Dimensionen wurden die Probestäbchen sofort für 3 Tage in Wasser von 37 Grad Celsius gelegt.

B. Kalt-Polymerisate

Die Kalt-Polymerisate wurden nicht in der Küvette verarbeitet. Es wurde für sie eine Schablone aus Spezialmetall (Anticorodal der Allega AG. Zürich, eine Al-Mg-Si-Legierung von sehr guter chemischer Beständigkeit) von der Dicke von 2,5 mm her-

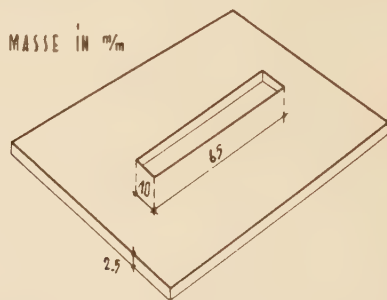


Abb. 8 Schablone zur Herstellung der Autopolymerisatstäbchen

gestellt; diese enthielt eine Aussparung von der Stäbchendimension (10 x 65 mm).

Diese Schablone wurde auf eine mit einem Cellophanblatt bedeckte Glasplatte gelegt. Hernach wurden das Kunststoffgemisch in die Aussparung gestopft, ein weiteres Cellophanblatt aufgelegt und eine zweite Glasplatte mit den Fingern oben darauf gedrückt.

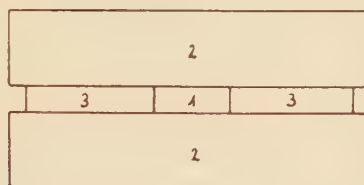


Abb. 9 Querschnitt der zwischen 2 Glasplatten
gelegenen Schablone.

Die bei der Polymerisation der kalthärtenden Kunststoffe entstehende Wärme wurde über die Glasplatten nur langsam abgeleitet, weshalb durchschnittlich 20 Minuten gewartet wurde, bis die Erhärtung des Materials soweit fortgeschritten war, dass man das Stäbchen der Schablone entnehmen konnte. Die feinere Bearbeitung erfolgte mit Glaspapier auf planer Glasplatte, bis die geforderten Dimensionen der Prüfstäbchen erreicht waren. — Eine einzige grosse Platte (65 x 62 x 5 mm) wie bei den Warmpolymerisaten herzustellen, war unmöglich, da die für kleine Mengen (Füllungen) vorgeschriebenen Proportionen für derartig grosse Objekte nicht mehr stimmen. Die fertig polymerisierten Prüfstücke wurden gemäss Vorschrift 3 Tage vor dem Durchbiegungstest in Wasser von 37 Grad im Thermostaten aufbewahrt. Die Konditionierung des Werkstoffs im Wasser von 37 Grad und die Durchführung des Tests im Wasser bei 37 Grad entspricht den Bedingungen der Praxis, indem die Prothesen nach Fertigstellung vor dem Einsetzen und in den Ruhepausen im Wasser aufbewahrt werden, während sie im Munde des Patienten stets vom Speichel bedeckt sind.

b) Resultate

Die Beziehung zwischen Belastung (Kilo) und Durchbiegung (Millimeter) des Prüfstücks erlaubt, genaue Forderungen aufzustellen.

A. Prothesen-Akrylatstoffe

Die Spezifikation Nr. 12 der American Dental Association vom Februar 1941/Januar 1942 verlangte für Prothesenstoffe folgende Werte bei der Durchführung des Testes in Luft bis 37 Grad.

Belastung	4 kg	6 kg
Durchbiegung	max. 2,6 mm	3—8 mm

Die am 1. Juli 1951 revidierte Spezifikation Nr. 12 hat die Werte im Sinne einer Verschärfung in folgender Weise abgeändert (Swaney, Paffenbarger, Caul, Sweeney):

Belastung	3,5 kg	5 kg
Durchbiegung	max. 1,8 mm	2—5 mm

Dazu kommt, dass der Test nun in Wasser von 37 Grad gemacht wird.

B. Füllungs-Akrylat-Stoffe

Für selbsthärtende Füllungs-Kunststoffe werden in der revidierten Spezifikation Nr. 12 folgende besondere Forderungen aufgestellt, die gegenüber den warmpolymerisierenden Prothesenstoffen etwas niedriger sind.

Belastung	3,5 kg	5 kg
Durchbiegung	max. 2,5 mm	3,5—6 mm

Von jedem Material wurden 4 Stäbchen geprüft und jeweils der Durchschnitt der Durchbiegung auf 0,1 mm genau berechnet. In den folgenden Kurven wurden die Ergebnisse der Durchbiegungen in Millimetern als Ordinaten eingezeichnet, während die entsprechende Belastung in Kilo auf der Abszisse eingetragen wurde.

A. Durchbiegung von Prothesen-Stoffen

Bei der Belastung mit 3,5 kg erreicht Stellon gerade das festgesetzte Maximum (1,8 mm), während alle andern Stoffe dieses, wenn auch nur um maximal 0,3 mm, überschreiten.

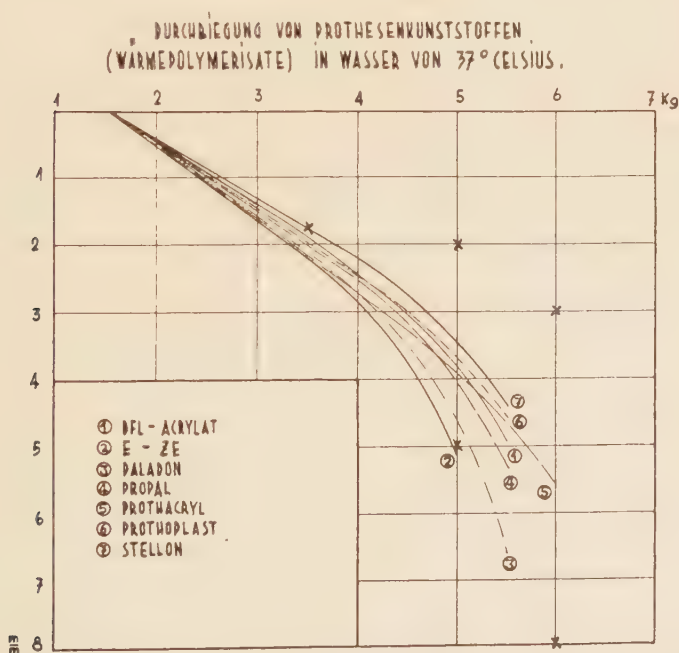


Abb. 10 Durchbiegung von Prothesenkunststoffen (Wärmepolymerisate) in Wasser von 37 Grad Celsius.

Bei 5 Kilo Belastung zeigt sich, dass die Durchbiegungswerte aller Stoffe in den Grenzen zwischen dem geforderten Minimum und Maximum liegen. E—ZE bricht bereits bei einer Belastung von 5 Kilo. Stellon, Prothoplast, DFL-Acrylat, Propal und Paladon überstehen die Belastung von 5,5 kg nicht mehr, nur Prothacryl bricht erst bei 6 kg.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Durchbiegung bei 3,5 kg Belastung etwas zu hoch ist, während die Werte bei der fünf Kilo Belastung in der oberen Hälfte der zugelassenen Streubreite liegen, das heisst zwischen 3,5 bis 5,0 mm. Die Biegefestigkeit liegt im Durchschnitt bei 5,5 kg.

B. Durchbiegung von Füllungs-Stoffen

Bei der Belastung von 3,5 kg bleiben unter dem vorgeschriebenen Maximum von 2,5 mm die Produkte Kadon, Sevriton,

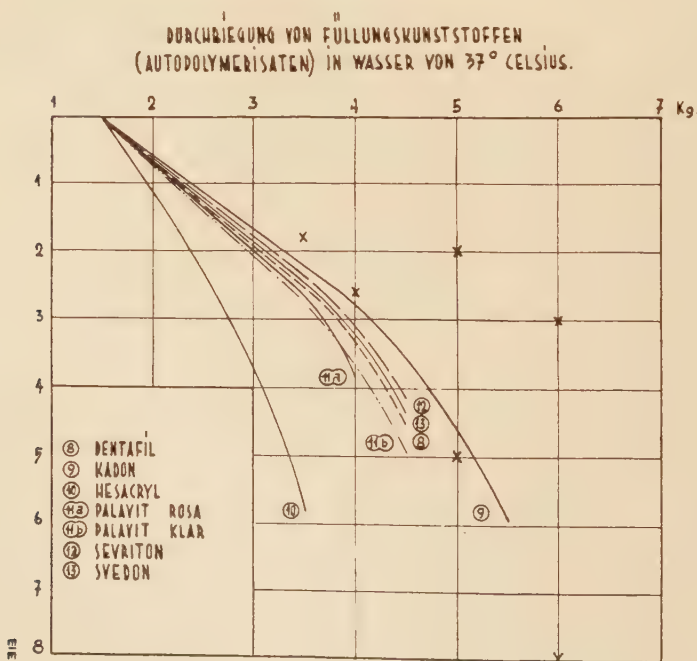


Abb. 11 Durchbiegung von Füllungskunststoffen.

Svedon und Dentafile, während Palavit (rosa und klar) das Maximum leicht und Hesacryl stark überschreiten. Unter der Belastung von 5 kg geht nur noch Kadon zwischen den Grenzwerten 3,5 bis 6 mm durch, ohne zu brechen. Alle übrigen Produkte brechen früher, und zwar Sevriton, Svedon, Dentafile und Palavit klar bei 4,5 kg, Palavit rosa bei 4 kg und Hesacryl bereits bei 3,5 kg.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass der Widerstand bei Biegebeanspruchung bei den Kalt-Polymerisaten wesentlich geringer ist als bei den Wärmepolymerisaten. Alle aufgestellten Forderungen erfüllt einzig Kadon; Palavit und Hesacryl kommen keiner der Forderungen nach, Sevriton, Svedon und Dentafile erfüllen sie teilweise.

Vergleich zwischen Wärmepolymerisaten und Autopolymerisaten

Ein wichtiger Faktor für die physikalischen Eigenschaften der hochpolymeren Stoffe ist das Molekulargewicht. Dolder schreibt darüber, dass bei den hochmolekularen Stoffen — abgesehen von den Bindungsverhältnissen der Atome — die Grösse und die Form der Moleküle eine wichtige Rolle spielen. Uhlig weist darauf hin, dass die Kettenlänge und ihre Verknäuelung bzw. Verfilzung bestimmend für die ursprüngliche Festigkeit der daraus entstehenden Formkörper sind. Häfeli stellt fest: «Die mechanische Festigkeit von Polymerisatkunststoffen ist abhängig vom Molekulargewicht, das heisst vom Polymerisationsgrad. Je niedriger der Polymerisationsgrad ist, umso geringer ist die mechanische Festigkeit.

Rink wies nach, dass hohe Polymerisationszeiten und niedrigere Temperaturen den Polymerisationsgrad und somit die physikalischen Eigenschaften steigern, des weitern, dass eine Relation zwischen Biegefestigkeit und Höhe des Molekulargewichts bestehe: Je grösser das Molekulargewicht, desto grösser die Biegefestigkeit.

Ueber die Autopolymerisate schreiben Schroeder und Castagnola, dass das aus der Monomer-Flüssigkeit entstandene Polymer infolge der besonderen Reaktionsbedingungen keinen besonders hohen Grad von Polymerisation erreichen werde, so dass mit dem, einen relativ geringen Polymerisationsgrad aufweisenden Pulver zusammen, ein aus verschiedenen niedermolekularen Anteilen zusammengesetztes, heterogenes Endprodukt entstehe, dessen mechanische Eigenschaften merklich unter jenen, der im Laboratorium polymerisierten Kunststoffe liegen müsse. Rink nimmt an, dass das sekundäre Amin polymerisationshemmend wirkt, so dass offenbar bei allen schnellhärtenden Kunststoffen mit Redoxsystemen die

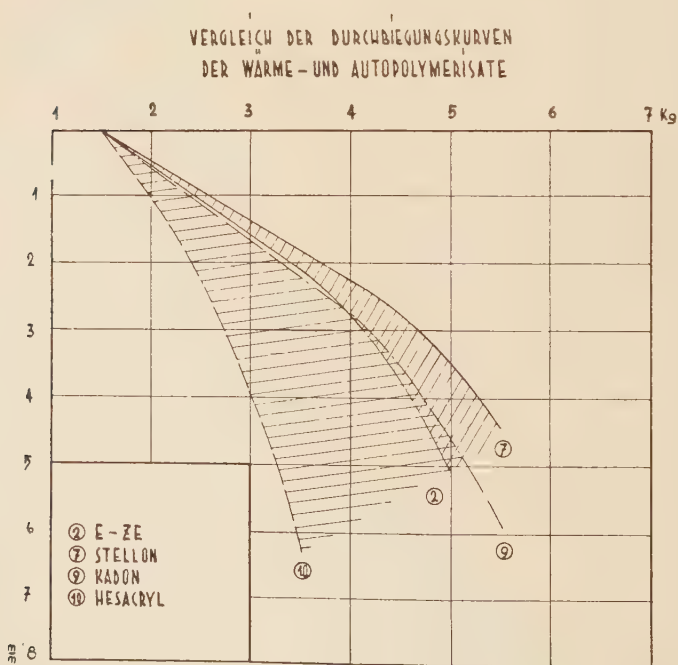


Abb. 12 Vergleich der Durchbiegungskurven der Wärme- und Autopolymerisate.

Polymerisation unvollständiger als bei Wärmepolymerisaten verläuft.

Daraus wird verständlich, dass die schnellhärtenden Kunststoffe im Hinblick auf die Biegefestigkeit schlechter abschneiden als die thermisch polymerisierten Kunststoffe. Eine Gegenüberstellung der Durchbiegungskurven der Prothesenkunststoffe und der Autopolymerisate ergibt deutlich eine geringere Biegefestigkeit der Autopolymerisate, wobei in Abb. 12 je die extremsten Durchbiegungskurven der Wärmepolymerisate und der Autopolymerisate eingezeichnet worden sind.

Perlpolymerisate—Blockpolymerisate

Bei der Betrachtung der Kurvenbilder (Abb. 10, 11), fällt das Verhalten der Kunststoffe Prothacryl und Kadon (Blockpolymerisate) auf. Neben dem Kurvenverlauf ist die Tatsache bemerkenswert, dass Kadon erst bei einer Belastung von 5,5 kg bricht, Prothacryl erst bei 6 kg. Haefeli schreibt in «Aufbau und Eigenschaften von Dentalkunststoffen», dass erfahrungsgemäss bei polymeren Stoffen die niedrigpolymeren leichter löslich sind als die entsprechenden hochpolymeren aus dem gleichen Ausgangsmaterial. Es gibt sich daraus, dass jede einzelne Perle aus Gebieten unterschiedlicher Polymolekularität besteht, also in verschiedenen Bereichen einer Perle verschiedenegeartete Häufigkeitsverteilung vorliegen muss. Ueberall da, wo niedrigpolymere Anteile in relativ grösserer Häufigkeit vertreten sind, macht sich eine verminderte Widerstandsfähigkeit gegen mechanische, chemische und thermische Einflüsse, damit eine Einbusse der Materialqualität, bemerkbar. Aus der Tatsache, dass die Perlkerne sich nicht restlos in Lösung bringen lassen, darf auf eine Vernetzung der Fadenmoleküle im Bereich der Perlzentren geschlossen werden. Unter Umständen sind diese Perlkerne fähig, innere Spannungen auszulösen. Solche Spannungen bedingen die Bildung von Kapillarrissen und nahe-
liegenderweise auch eine mechanische Schwächung des Formkörpers.

Perlpolymerisate sind also sehr heterogene Gebilde. Dieser Umstand wirkt sich auf die Beschaffenheit des daraus hergestellten Formkörpers in erheblichem Masse aus.

Im Vergleich zu den Perlpolymerisaten weisen die Blockpolymerisatsplitter eine grössere Oberfläche auf. Wesentlich ist aber das vollständige Fehlen von Luft- und Wassereinschlüssen. Schon ihrer Herstellungsart nach sind die Blockpolymerisate von homogener Beschaffenheit, von übereinstimmender Polymermolekularität, so dass ein und dasselbe Material auch als Ganzes die gleiche Häufigkeitsverteilung besitzt.

Im mikroskopischen Bild erweisen sich alle aus Perlpolymerisaten hergestellten Formkörper als inhomogen und voller Einschlüsse. Beim Blockpolymerisat sind Korngrenzen des ehemaligen Polymerisatpulvers nicht einmal andeutungsweise vorhanden; es liegt ein vollständig homogenes Material vor (Abb. 1 bis 4).

Oberflächenauflösungsversuche beweisen, dass beim Perlpolymerisat der Durchschnittspolymerisationsgrad des Bindematerials (aus dem Monomer entstanden) erheblich niedriger ist als der der eingeschlossenen Perlen. Die gleichmässige Oberflächenauflösung von Blockpolymerisat-Formkörpern hingegen lässt eine gleichmässige Löslichkeit und damit einen gleichen durchschnittlichen Polymerisationsgrad der Splitter und des erhärtenden Monomers erkennen. Die dem Pulver zur Verarbeitung beigefügte Flüssigkeit bei Blockpolymerisaten erreicht den gleichen Polymerisationsgrad wie letzteres selbst. Bei Perlpolymerisaten erreicht das erhärtende Monomer nur einen niedrigeren Polymerisationsgrad; das Bindematerial bildet deshalb Zonen schwacher Materialstellen in Perlpolymerisaten.

Wild schreibt über Prothacryl: Aus primärem und sekundärem Polymerisat ist hier eine Einheit entstanden, eine sehr dichte und gleichmässige intermolekulare Verflechtung. Bei diesem Material ist in beiden Teilen die Polymerisation nach der gleichen Methode vor sich gegangen: durch Blockpolymerisation. Es ist offensichtlich ein einziger Block entstanden.

Bruchproben zeigen, dass das Perlpolymerisat dagegen interkorpuskulär bricht. Das Material der Bindschicht, das sekundäre Polymerisat scheint sich hier somit nur in ungenügendem Masse intermolekular mit dem primären zu verflechten.

Ueber die Homogenität bei den Autopolymerisaten berichten Schroeder und Castagnola, dass sie gleich oder schlechter sei als bei den Wärmepolymerisaten, da Druck und Wärme als homogenitätsfördernde Faktoren mehr oder weniger wegfallen. Pulver und Monomer verbinden sich nicht zu einer homogenen Masse, das Monomer ist mehr Füllmittel, da die Anquellung der Oberfläche der Perlen nur kurze Zeit dauert. — Der Mangel an Homogenität, wie er sich bei den Perlpolymerisaten offenbart, wirkt sich natürlich auf die mechanische Festigkeit (erhöhte Bruchgefahr) und die chemische Resistenz des Materials aus. Das Sekundärpolymerisat (aus dem Monomer) verbindet sich intermolekular nur ungenügend mit dem Primär-Polymer. In solchen Körpern erfolgt der Bruch der Perlenoberfläche nach. — Zudem dürfte bei der spezifischen Polymerisationsreaktion, wie sie unter Einwirkung von Akzeleratoren bei den selbsthärtenden Kunststoffen abläuft, ganz besonders mit verhältnismässig niedermolekularen Produkten zu rechnen sein, die auch leichter löslich sind.

Für alle diese Ueberlegungen sprechen die Resultate der Produkte Prothacryl und Kadon beim Biegetest, zeigen doch diese beiden Blockpolymerisate die grösste Biegefestigkeit. Kadon weist die besten Durchbiegungswerte der Autopolymerisate auf.

Der Einfluss der nassen oder trockenen Aufbewahrung auf die statische Biege- festigkeit von Warmpolymerisaten

In einer weiteren Versuchsserie wurden in vergleichender Weise Probestäbchen von drei Wärmepolymerisaten untersucht, die 3 Tage in Wasser von 37 Grad gelegen hatten, und ebenso Probestäbchen der gleichen Produkte, die trocken auf-

bewahrt und auch trocken bei Zimmertemperatur geprüft wurden. Aehnliche Untersuchungen hat Mc Cracken angestellt. Die veröffentlichten Resultate zeigen, dass Mc Cracken für den Biegetest der Wärmepolymerisate bei der Belastung mit 3 Kilo mit 1,49 mm sozusagen den gleichen Durchschnittswert für die Durchbiegung wie unsere Prüfungen erhalten hat. Für die trocken aufbewahrten Autopolymerisate erhält er weniger hohe Biegefestigkeitswerte als für die trockenen Wärmepolymerisate, während nach seinen Erfahrungen alle im Wasser aufbewahrten Autopolymerisatstäbchen höhere Biegefestigkeitswerte aufweisen als die trocken aufbewahrten Probestäbchen.

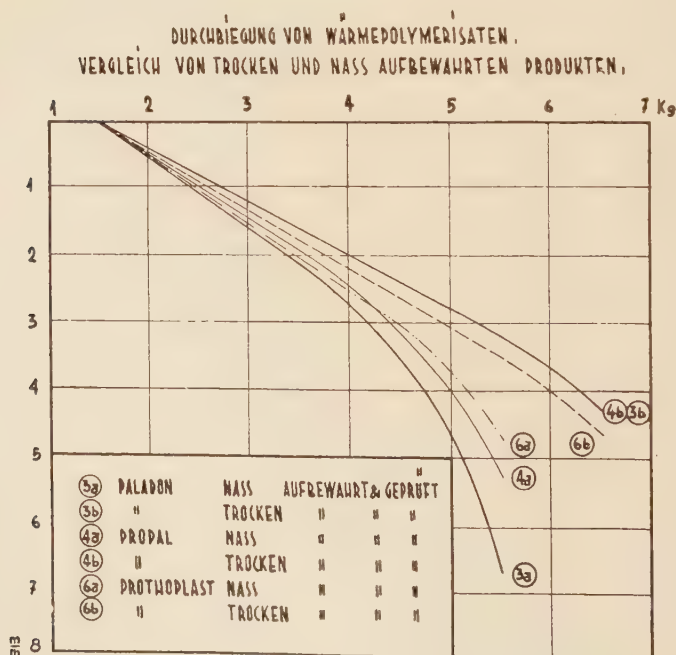


Abb. 13 Durchbiegung von Wärmepolymerisaten.
Vergleich von trocken und nass aufbewahrten Prüfstücken.

Die Resultate, die wir für die Warmpolymerisate erhielten, stehen jedoch im Gegensatz zu Mc Crackens Resultaten mit den Autopolymerisaten.

Für alle drei in Abb. 13 aufgeführten Wärmepolymerisate Paladon, Propal und Prothoplast zeigen sich bei gleicher Belastung grössere Durchbiegungswerte der nass aufbewahrten und nass geprüften Kunststoffstäbchen als bei den trocken aufbewahrten und trocken geprüften. Die nass aufbewahrten und geprüften Proben brechen alle schon bei einer Belastung von 5,5 kg, die trocken aufbewahrten und geprüften jedoch erst bei 6,5 kg. Wir ersehen daraus, dass die Nassprüfung, welche den Mundverhältnissen genauer entspricht, schlechtere Werte ergibt als die unnatürliche Trockenprüfung.

5. Wasser-Absorption

Da die Prothesen und Füllungen in der Mundhöhle in einem andauernd feuchten Milieu sich befinden, interessiert die Frage, ob dabei vom Werkstoff selbst Wasser aufgenommen werde und welche Folgen eine eventuelle Wasserabsorption habe.

a) Versuchsanordnung

Das Dental Research Laboratory des National Bureau of Standards in Washington hat bereits 1941/1942 in der Spezifikation Nr. 12 einen Sorptionstest ausgearbeitet. Es werden dazu Probestücke in Scheibenform verwendet (Durchmesser 5 cm, Dicke 1 mm); diese wurden folgendermassen konditioniert, das heisst, wasserfrei und gewichtskonstant gemacht: Die Proben werden nach einer ersten Wägung während 24 Stunden in einen Thermostaten von 75 Grad Celsius gelegt, hernach in einem Exsikkator während 1 Stunde auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann wieder gewogen (0,2 mg Genauigkeit); der Gewichtsverlust darf dabei maximal 0,5 mg betragen; andernfalls wird die Prozedur solange wiederholt, bis der Gewichtsverlust 0,5 mg nicht mehr überschreitet. Die gewichtskonstante Prüfscheibe wird dann in Wasser von 25 Grad Celsius während 24 Stunden

gelegt, hernach abgetrocknet und sofort wieder gewogen. Die Wasserabsorption wird folgendermassen berechnet:

$$\frac{\text{Nassgewicht (mg)} - \text{Trockengewicht (mg)}}{\text{Oberfläche (cm}^2\text{)}} = \text{Absorption mg/cm}^2$$

Als Forderung wurde aufgestellt, dass die Gewichtszunahme nicht mehr als $0,7 \text{ mg/cm}^2$ betragen dürfe.

Die Revision der Spezifikation Nr. 12 im Jahre 1951/1953 hat die Versuchsanordnung etwas abgeändert:

Zur Herstellung genauer Prüfscheiben wird jetzt eine rostfreie Stahlform verwendet, die in der Küvette im Gips eingebettet wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Dicke der Scheibe von 1,0 mm auf 0,5 mm zu reduzieren.

Die Konditionierung wird folgendermassen durchgeführt: Nach der ersten Wägung Austrocknung im Exsikkator (mit wasserfreiem CaSO_4) während 24 Stunden im Thermostaten bei 37 Grad Celsius. Verlegung der Probe in einen zweiten Exsikkator bei Zimmertemperatur (21 Grad) während einer Stunde zur Abkühlung, dann wiederum Wägung. Wiederholung dieser Prozedur, bis Gewichtskonstanz erreicht ist, das heisst bis der Gewichtsverlust maximal 0,5 mg beträgt. Die Aenderung der Konditionierung wird damit begründet: In praxi wurden die Prothesen und Füllungen im Patienten der Körpertemperatur (37 Grad) ausgesetzt, die Thermostatterperatur von 75 Grad war deshalb unphysiologisch. Ausserdem würden die Kalt-Polymerisate (1941/1942 noch nicht auf dem Markt) bei 75 Grad weiter polymerisieren, was den praktischen Bedingungen im Patienten wiederum nicht entsprechen würde und auch andere physikalische Eigenschaften zur Folge hätte. Die Erreichung der Gewichtskonstanz der Proben von 1 mm Dicke braucht aber bei der Austrocknung im Exsikkator bei 37 Grad etwas mehr Zeit, durchschnittlich 2 bis 4 Tage. Um diese Zeit abkürzen zu können, wurde die Dicke der Proben von 1,0 auf 0,5 mm reduziert; die Konditionierung kann so in einem Tag erfolgen. Die kondi-

tionierten Proben werden dann während 24 Stunden im Thermostaten in Wasser von 37 Grad Celsius (nicht 25 Grad Zimmertemperatur wie zuvor) gelegt, hernach mit einer Pinzette herausgenommen, 30 Sekunden mit einem sauberen, trockenen Tuch abgetrocknet, 15 Sekunden in der Luft hin- und hergeschwenkt und hernach sofort (das heisst 60 Sekunden nach Entnahme aus dem Wasser) wieder gewogen (0,01 mg) genau. Die Forderung von maximal 0,7 mg/cm² Gewichtszunahme ist bei der Revision 1951/1953 beibehalten worden.

Herstellung der Scheiben

Die Dicke der Scheiben wurde 0,5 mm gewählt, wobei die Herstellung der sehr dünnen Scheiben Schwierigkeiten begegnete. Die Gewichtskonstanz der Proben wurde im Durchschnitt nach 2 bis 3 Tagen erreicht.

A. Wärme-Polymerisate

Die Messingscheibe wurde — wie beim Biegetest die Messingplatte — in der Küvette in Gips eingebettet. Nach Erhärtung des Gipses wurde die Messingscheibe sorgfältig entfernt. Rings um den Scheiben-Hohlraum in 1 cm Abstand wurde ein Ringkanal im Gips angelegt und die Lackisolation aufgetragen. Darauf wurde das Kunststoffgemisch gestopft, es folgte eine Probepressung mit Cellophanblatt und dann die definitive Pressung während 20 Minuten, genau analog wie bei der Herstellung der Testplatte für den Biegeversuch.

Die Polymerisation wurde wieder nach der speziellen Vorschrift jedes einzelnen Produkts durchgeführt.

Die beiden Kreisflächen der gehärteten Scheiben wurden mit Glaspapier auf einer Glasplatte genau parallel geschliffen, so dass die Scheiben überall gleichmässig 0,5 mm dick waren. Der Scheibenrand wurde mit rotierenden Carborundsteinen von Ueberschussresten befreit und sorgfältig geglättet.

Das NBS schreibt zur Herstellung dieser Scheiben eine besondere zweiteilige Stahlmatrize vor, die als solche in den Gips

der Kuvette eingebettet wird; mit dieser Spezialeinrichtung ist es wohl möglich, genaue Scheiben von 0,5 mm Dicke zu pressen. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde auf diese Spezialeinrichtung verzichtet, da diese Bedingungen nicht der Praxis entsprechen und da der in der Stahlmatrize gehärtete Kunststoff folgerichtig andere physikalische Eigenschaften hat als der im Gips gehärtete Kunststoff, wobei ein Teil des Monomers in den Gips diffundiert. Wie bereits eingangs erwähnt, wurde bei den 1 mm dicken im Gips gehärteten Scheiben dafür eine etwas längere Konditionierungszeit in Kauf genommen.

B. Kalt-Polymerisate

Die kalthärtenden Kunststoffe wurden analog dem Biegetest ebenfalls in einer Schablone zwischen zwei mit Cellophan belegten Glasplatten gepresst. Nach 20 Minuten Härungszeit wurden die Scheiben der Schablone entnommen und noch mit Glaspapier und Carborundfräse fertig bearbeitet.

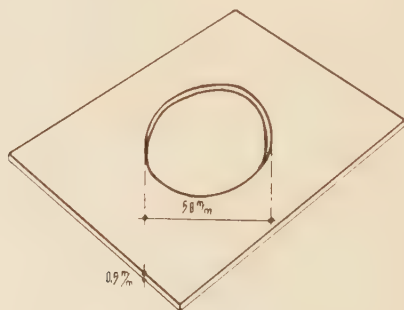


Abb. 14 Schablone zur Herstellung der Autopolymerisatscheiben.

b) Resultate

Von jedem Produkt wurden 2 Prüfstücke hergestellt und der Prüfung unterzogen. In den folgenden Tabellen ist in der ersten Kolonne der Mittelwert aus beiden Proben angegeben, in der

zweiten Kolonne ist jeweils der niedrigere Wert einer der beiden Prüfungen aufgeführt.

Material	Mittelwert in mg/cm ²	Minimalwert in mg/cm ²
E—ZE	0,60	0,59
Propal	0,67	0,66
Paladon	0,71	0,69
DFL-Acrylat	0,71	0,70
Prothoplast	0,72	0,70
Stellon	0,76	0,71
Prothacryl	0,81	0,79

Wasser-Absorption von **Warm-Polymerisaten**

Material	Mittelwert in mg/cm ²	Minimalwert in mg/cm ²
Palavit rosa	0,51	0,42
Palavit klar	0,53	0,50
Svedon	0,52	0,47
Kadon	0,59	0,49
Hesacryl	0,62	0,61
Sevriton	0,85	0,78
Dentafil	1,21	1,05

Wasser-Absorption von **Kalt-Polymerisaten**

Bei den Warm-Polymerisaten entsprechen im Mittelwert nur E—ZE und Propal der aufgestellten Maximalforderung von 0,70 mg/cm², alle andern Produkte liegen 0,01 bis 0,11 mg/cm² über diesem Maximum. Bei Betrachtung der bessern Probe (Minimalwert) genügen alle Produkte mit Ausnahme von Stellon und Prothacryl. Im ganzen fällt aber die relativ grosse Ausgeglichenheit der Resultate dieser Gruppe auf.

Bei den Kalt-Polymerisaten entsprechen im Mittelwert Palavit, Svedon, Kadon und Hesacryl der Maximalforderung, während Sevriton und Dentafil darüber liegen. Die isolierte Betrachtung der bessern Probe vermag hier das Bild nicht wesentlich zu ändern. Gesamthaft ist bei den Kaltpolymerisaten ein viel grösserer Unterschied der Resultate der einzelnen Produkte festzustellen, sie schwanken zwischen 0,5 bis 1,2 mg/cm², wäh-

rend sich die Werte der Wärmepolymerisate nur zwischen 0,6 bis 0,8 mg/cm² bewegen.

Im Vergleich zeigt sich, dass die Kalt-Polymerisate etwas weniger Wasser aufnehmen als die Warm-Polymerisate.

In Ergänzung zu den amerikanischen Vorschriften kann die Wasserabsorption auch in Gewichtsprozenten, das heisst in Beziehung zum ursprünglichen Gewicht des Probekörpers dargestellt werden.

Material	Mittelwert in Gewichts- prozenten	Minimalwert in Gewichts- prozenten
E—ZE	2,18	2,16
DFL-Acrylat	2,43	2,38
Stellon	2,46	2,42
Propal	2,46	2,44
Prothacryl	2,47	2,46
Paladon	2,61	2,60
Prothoplast	2,84	2,77

Wasseraufnahme der Wärmepolymerisate
in Gewichtsprozenten

Material	Mittelwert in Gewichts- prozenten	Minimalwert in Gewichts- prozenten
Palavit klar	1,60	1,52
Palavit rosa	1,60	1,43
Svedon	1,65	1,57
Kadon	1,73	1,44
Hesacryl	1,85	1,79
Sevriton	2,54	2,31
Dentafil	3,48	3,17

Wasseraufnahme der Kaltpolymerisate
in Gewichtsprozenten

Auch hier fällt bei den Wärmepolymerisaten die grosse Ausgeglichenheit auf; alle Resultate bewegen sich zwischen 2,18 und 2,84 Gewichtsprozenten. Aenderungen in der Reihenfolge innerhalb der Tabellen lassen sich durch die Verschiedenheit der spezifischen Anfangsgewichte der Produkte erklären, die bei der Berechnung in Gewichtsprozenten nun eine Rolle spie-

len. Bei den Kaltpolymerisaten haben wir wieder die zwei Produkte Sevriton und Dentafile, deren Absorption etwas höher ist.

Um den Einfluss der Isolation des Warmpolymerisates gegenüber dem Gips bei der Polymerisation auf die spätere Wasseraufnahme abzuklären wurde noch folgender Versuch angestellt. Von 3 Prothesenprodukten wurden je 4 Versuchsplatten hergestellt, wobei die einen 2 mit Lack, die andern 2 mit Zinnfolie gegen den Gips isoliert wurden. Die erhaltenen Resultate sind aus der Tabelle ersichtlich:

Material	mit Lack isoliert				mit Zinnfolie isoliert			
	in mg/cm ²		in Gewichts-%		in mg/cm ²		in Gewichts-%	
	Mittel	Minimal	Mittel	Minimal	Mittel	Minimal	Mittel	Minimal
E—ZE	0,60	0,59	2,18	2,16	0,61	0,58	1,74	1,71
Stellon	0,76	0,71	2,46	2,42	0,69	0,65	1,84	1,72
Pro'plast	0,72	0,70	2,84	2,77	0,73	0,70	2,07	2,07

Wasserabsorption von 3 Prothesen-Produkten, deren Proben teils mit Lack und teils mit Zinnfolie gegenüber dem Gips isoliert wurden.

Es ist festzustellen, dass sich das pro Quadratcentimeter Oberfläche aufgenommene Gewicht Wasser bei den mit Lack isolierten, wie bei den mit Zinnfolie isolierten Proben ungefähr gleich blieb. Was sich änderte, sind jedoch die Resultate in Gewichtsprozenten. Hier zeigte es sich, dass die mit Zinnfolie isolierten Materialien prozentual bedeutend geringere Werte aufweisen. E—ZE weist dabei einen Unterschied von 0,44 Gewichtsprozent auf, Stellon von 0,62 und Prothoplast von 0,77 Gewichtsprozent. Da der Wert des aufgenommenen Wassergewichts gemäss der zuerst angeführten Berechnung nach mg/cm² gleich blieb, die Gewichtsprocente sich aber verringerten, müssen wir bei den mit Zinnfolie isolierten Prüfstücken auf eine Erhöhung des spezifischen Gewichts schliessen.

Den Beweis dafür liefert die Prüfung der Trockengewichte dieser Probescheiben vor dem Einlegen in das destillierte Wasser. Untenstehende Tabelle zeigt die Gewichtsverhältnisse dieser Scheiben von gleichem Volumen.

Material	mit Lack isoliert in gr.	mit Zinnfolie isoliert in gr.
E—ZE	1,024	1,401
Stellon	1,358	1,470
Prothoplast	0,990	1,375

Vergleich der Trockengewichte von Probescheiben
mit gleichem Volumen nach der Härtung.

Die mit Zinnfolie isolierten Proben weisen also ein höheres Gewicht auf bei gleichbleibendem Volumen, das heisst, besitzen also ein höheres spezifisches Gewicht. Diese Tatsache ist zum Teil mit dem Verlust von Monomer in den Gips während des Härtungsprozesses zu erklären. Der Isolierlack scheint kein undurchdringliches Hindernis zwischen Kunststoff und Gips bilden zu können. Die Folge davon ist ein niedrigerer Polymerisationsgrad der mit Lack isolierten Kunststoffe. Ferguson, Paffenbarger und Schoonover haben diese Erscheinung in ihren Versuchen ebenfalls festgestellt, indem sie bei Lackisolation nachträglich im Gips Methylmethacrylat-Monomer nachwiesen.

Zusammenfassend können wir sagen, dass bei Isolation mit Zinnfolie keine Verminderung der Wasserabsorption eintritt, hingegen eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes des Polymerisates erzielt wird.

Wie kommt diese Wasserabsorption zustande? Ketterl und Kierse berichten, dass die Quellbarkeit von Kunststoffen vor allem vom strukturellen Aufbau und von der Verwandtschaft mit ihren Lösungsmitteln abhängt. Sie unterscheiden 3 Gruppen von Stoffen:

1. unlösliche Stoffe
2. quellbare Stoffe
3. lösliche Stoffe

Die Polymerisat-Kunststoffe gehören bedingt zu den quellbaren Stoffen. Es handelt sich bei den Akrylaten um ein Gemenge von Fadenmolekülen ohne gegenseitige Verbindungen,

bei denen eine beschränkte Anlagerung fremder Moleküle, wie Wasser, Alkohol usw. möglich ist. Der Polymerisationsgrad des Kunststoffs hat — wie die Versuche zeigen — keinen Einfluss auf den Grad der Wasserabsorption.

Das aufgenommene Wasser ist nicht chemisch gebunden, sondern intermolekular eingelagert, und kann beim Trocknen der Proben wieder abgegeben werden. Die Abgabe erfolgt jedoch langsamer als die Aufnahme. Man darf annehmen, dass das aufgenommene Wasser die Poren im Kunststoff ausfüllt, dass das überschüssige Monomer im Wasser in Lösung geht und dass ausserdem noch etwas Wasser im Sinne einer Quellung absorbiert wird.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden 13 zahnärztliche Akrylat-Kunststoffe, und zwar 7 Warmpolymerisate und 6 Kaltpolymerisate, in Hinsicht auf Biegefestigkeit und Wasserabsorption untersucht.

Als Versuchsbedingungen und Mindestforderungen wurden die vom Dental Research Laboratory des National Bureau of Standards in Washington 1941/1942 in der Spezifikation Nr. 12 aufgestellten und 1951/1953 revidierten gewählt.

Biegefestigkeit: Die Warmpolymerisate biegen sich bei 3,5 kg Belastung alle etwas zu stark durch, bei der Belastung von 5 kg nähern sie sich dem obern zugelassenen Grenzwert; die Bruchfestigkeit liegt im Durchschnitt bei 5,5 kg.

Die Kaltpolymerisate biegen sich wesentlich stärker durch und brechen früher als die Warmpolymerisate. Die Forderungen betreffend Durchbiegung erfüllen Dentafil, Kadon, Sevriton, Svedon bei 3,5 kg Belastung, bei 5 Kilo Belastung nur noch Kadon. Die Bruchfestigkeit liegt im Durchschnitt bei 4,25 kg.

Die Blockpolymerisate sind den Perlpolymerisaten überlegen. Die Nassprüfung ergibt schlechtere Resultate als die Trockenprüfung.

Wasserabsorption: Die Warmpolymerisate zeigen eine kleine Streubreite in den Resultaten, nur E—ZE und Propal bleiben jedoch unter dem geforderten maximalen Absorptionswert von $0,7 \text{ mg/cm}^2$. Bei den Kaltpolymerisaten entsprechen Hesacryl, Kadon, Palavit und Svedon dieser Forderung, die gesamthaft eine grössere Streubreite der Resultate aufweisen. Absolut nehmen die Kaltpolymerisate etwas weniger Wasser auf als die Warmpolymerisate. Bei Betrachtung der Gewichtsprozentzunahme wird festgestellt, dass die Isolation mit Zinnfolie einen höheren Polymerisationsgrad und ein höheres spezifisches Gewicht zur Folge hat im Gegensatz zur Lackisolation, bei welcher ein niedrigerer Polymerisationsgrad und ein geringeres spezifisches Gewicht infolge Monomerverlust in den Gips konstatiert werden kann. Der Polymerisationsgrad des Akrylats hat jedoch keinen Einfluss auf die Grösse der Wasserabsorption.

Gesamthaft zeigen die Untersuchungen, dass die zahnärztlichen Akrylat-Kunststoffe in Hinsicht auf Biegefestigkeit und Wasserabsorption noch verbessert werden sollten, um den mannigfaltigen Beeinflussungen in der Mundhöhle auf Jahre hinaus widerstehen zu können.

LITERATUR-VERZEICHNIS

American Dental Association:

Specification No. 12 J. A. D. A. 29, 127 (1942)

Appenzeller, M.: Materialprüfungen an Zahnprothesen-Kunststoffen
S. M. f. Z. 56, 6 (1946)

Dolder, E.: S. M. f. Z. 53, 5/6 (1943); 55, 562 (1945); 61, 1214
(1951) Zahntechnik 5/4 (1947)

Ferguson, G. W., Paffenbarger, G. C., Schoonover, J. C.:
Failure of Artificial Dentures Processed Against
Tin Foil Substitutes. J. A. D. A. 35, 77 (1947).

Haefeli, M.: Aufbau und Eigenschaften von Dentalkunststoffen.
S. M. f. Z. 57, 779 (1947).

Kelly, E. B.: Rapid Polymerisation and Cementation in Denture
Construction. J. Prosth. Dent. 2, 491 (1952).

Ketterl, W. und Kierse, H.: Mechanische Untersuchungen über Palavit. D. Z. Z.
7, 745 (1952).

McCracken, Wm. L.: An Evaluation of Activated Methyl Methacrylate
Denture Base Materials. J. of Prosth. Dent. 2/68
(1952).

Nealon, F. H.: Acrylic Restorations by the Operative Nonpres-
sure Procedure. J. Prosth. Dent. 2, 513 (1952).

Peyton, F. A., H. B. Shiere and V. P. Delago:
Some Comparisons of Self Curing and Heat Curing
Denture Resins. J. Prosth. Dent. 3, 332 (1953).

Ratzow, J.: Eine kombinierte Methode der Formung v. Kunst-
stoffen. D. Z. Z. 8, 433 (1953).

Rink, G.: Die schnellhärtenden Kunststoffe. Beitrag zur Ar-
beit von H. J. Spengler und H. Schäfer: Klinische
Erfahrungen mit Rapid Palapont. (D. Z. Z. 1951,
Heft 19). D. Z. Z. 7, 763 (1952).
Studien über die Polymerisation und die Mängel
der heutigen Verarbeitungsweise der Kunststoffe.
D. Z. Z. 7, 1293 (1952).

Schroeder, A. und Santorik, St.:
Neue Untersuchungen über sogenannte selbstpoly-
merisierende Kunsthharze. S. M. F. Z. 60, 937 (1950).

Schroeder, A. und Castagnola, L.:
Die Autopolymerisate, Verlag Urban und Schwar-
zenberg, Wien 1951.

Schroeder, A.: Ueber die Abhängigkeit der Prothesenqualität von
den Polymerisationsbedingungen. S. M. f. Z. 62,
1108 (1952).
Die Eignung der Methacrylate als Prothesenstoffe
im Lichte neuerer Untersuchungen. S. M. f. Z. 63,
961 und 1068 (1953).

Souder und Paffenbarger:
Physical Properties of Dental Materials. Washing-
ton 1942.

- Swaney, Paffenbarger, Caul, Sweeney:
J. A. D. A. 46/54 (1953).
- Sweeney und Paffenbarger: J. A. D. A. 28, 235
(1941).
- Sweeney, Paffenbarger, Beall:
J. A. D. A. 29, 7 (1942).
- Tuckfield, Worner, Guerin:
Australian Journ. Dent. March 1943.
- Uhlig, H.:
Ueber Eigenschaften und Anwendungsgebiet
schnellpolymerisierender Kunststoffe. D. Z. Z. 5,
1290 und 1356 (1950).
Ueber die Dauerbiegefestigkeit metallnetzverstärk-
ter Kunststoffe. D. Z. Z. 6, 707 (1951).
Ueber die Blasenbildung bei der Paladonpolymeri-
sation. D. Z. Z. 6, 1387 (1951).
- Wild, W.:
Ueber Zusammensetzung, Verarbeitung und Struk-
tur der zur Herstellung von Prothesen am meisten
gebrauchten Acrylate. S. M. f. Z. 57, 905 (1947).

Herrn Prof. Dr. med. dent. E. Dolder danke ich für die Ueberlassung des Themas und für die Mithilfe bei der Abfassung dieser Arbeit.

Fräulein Dr. Dubs, Oberassistentin von Herrn Prof. Dolder, hat mir jederzeit mit Rat und Tat beigestanden. Ihr gebührt ganz besonderer Dank.

Herrn Kuster von der Kunststoffabteilung der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt danke ich recht herzlich für seine praktischen Ratschläge.

Herrn H. Burkhardt, Cheftechniker am Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich danke ich für sein Entgegenkommen, das er mir bei den Laboratoriumsarbeiten zeigte.

CURRICULUM VITAE

Ich wurde am 10. Februar 1925 in Zürich geboren. Hier besuchte ich sechs Jahre die Primarschule. Das Gymnasium besuchte ich während vier Jahren in Engelberg, während weiteren vier Jahren in Stans, wo ich im Sommer 1944 das eidgenössische Maturitätszeugnis erhielt. Meine Universitätsstudien absolvierte ich an der Universität Zürich, wo ich im Juli 1946 das erste, im September 1948 das zweite propädeutische Examen für Aerzte bestand. Im Wintersemester 1948/1949 begann ich das zahnärztliche Studium am zahnärztlichen Institut der Universität Zürich, das ich im Frühjahr 1951 mit dem eidgenössischen Staatsexamen abschloss. Vom 15. Mai 1951 bis zum 1. November 1952 war ich Assistent an der prothetischen Abteilung des zahnärztlichen Instituts Zürich bei Professor Wild und an der Abteilung für Kronen und Brücken bei Prof. Dolder. Seither bin ich als Assistent in der Privatpraxis tätig.

